

VŠB – Technická univerzita Ostrava

Fakulta strojní

Katedra mechanické technologie

Studium vlivu jílu na vlastnosti sklovitých

smaltových povlaků

Study of Influence Clay on Characteristics Vitreous
Enamel Coatings

Student:

Michal Valošek

Vedoucí práce:

doc. Ing. Jitka Podjuklová, CSc.

Ostrava 2014

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Fakulta strojní
Katedra mechanické technologie

Zadání bakalářské práce

Student:

Michal Valošek

Studijní program:

B2341 Strojírenství

Studijní obor:

2303R002 Strojírenská technologie

Téma:

Studium vlivu jílu na vlastnosti sklovitých smaltových povlaků
Study of Influence Clay on Characteristics Vitreous Enamel Coatings

Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte výrobu a vlastnosti sklovitých smaltových povlaků.
2. Prostudujte vliv jílu a jeho velikosti na vlastnosti sklovitého smaltu.
3. Navrhněte metodiku experimentálních prací.
4. Proveďte experimentální práce a jejich vyhodnocení.
5. Zpracujte technickou zprávu včetně technicko-ekonomického zhodnocení.

Seznam doporučené odborné literatury:

MOHYLA, M.: *Technologie povrchových úprav kovů*. Učební texty VŠB – TU Ostrava, 2006. 3. vydání. 156 s. ISBN 80-248-1217-7.

BOUŠE, V. a kol: *Smalty a jejich použití v protikorozi ochraně*. SNTL, Praha, 1986. 216 s.

MENČÍK, J.: *Pevnost a lom skla a keramiky*. SNTL, Praha, 1990. 389 s. ISBN 80-03-00205-2.


Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Jitka Podjuklová, CSc.**

Datum zadání: 13.12.2013

Datum odevzdání: 19.05.2014




Ing. Petr Mohyla, Ph.D.
vedoucí katedry


doc. Ing. Ivo Hlavatý, Ph.D.
děkan fakulty



Poděkování

Chtěl bych tímto poděkovat doc. Ing. Jitce Podjuklové, CSc. a Ing. Daniele Pavelkové za cenné rady a odbornou pomoc při vypracování této bakalářské práce.

Michal Valošek



Místopřísežné prohlášení studenta

Prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci včetně příloh vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě 14.5. 2014

podpis studenta

**Prohlašuji, že**

- jsem byl seznámen s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Ostravě14.5.2014.....

podpis studenta

Jméno a příjmení autora práce:

Michal Valošek

Adresa trvalého pobytu autora práce:

Nedbalova 2295/13

70200, Ostrava 1

ANOTACE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

VALOŠEK, M. Studium vlivu jílu na vlastnosti sklovitých smaltových povlaků: bakalářská práce. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní, Katedra mechanické technologie, 2014, 47 s., vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Jitka Podjuklová, CSc.

Bakalářská práce se zabývá studiem vlivu jílu na vlastnosti sklovitých smaltových povlaků. Práce pojednává o vlastnostech smaltových povlaků a popisuje technologický postup výroby a aplikace smaltu. Samostatná část je věnována vlivu jílu a jeho vlastnosti na výsledné vlastnosti sklovitých smaltových povlaků. Mezi hlavní parametry smaltu, které jsou ovlivněny množstvím, strukturou a typem použitého jílu patří tvrdost, křehkost, lomová houževnatost a optické vlastnosti. Proto se vyplatí věnovat pozornost možnostem, které jíly přinášejí.

Z důvodu dočasné nedostupnosti laboratoří je tato práce zpracována jako rešerše.

ANNOTATION OF BACHELOR THESIS

VALOŠEK, M. Study of Influence Clay on Characteristics Vitreous Enamel Coatings. Ostrava: VŠB-Technical University of Ostrava, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Mechanical Technology, 2014, 47s., Advisor bachelor thesis: doc. Ing. Jitka Podjuklová, CSc.

Bachelor thesis deals with the study of the clay influence on properties of vitreous enamel coatings. Thesis deals with properties of enamel coatings and describes its production technology and application. Special part is dedicated to clay influence on final properties of vitreous enamel coatings. Main parameters of enamel coating influenced by amount, structure and type of used clay are hardness, fragility, fracture toughness and appearance. Therefore it is useful to pay attention to possibilities, which clays provide.

Due to temporary unavailability of labs is this thesis worked out as research.



Seznam použitých značek:

Veličina	popis
SiO_2	oxid křemičitý
Al_2O_3	oxid hlinitý
TiO_2	oxid titaničitý
ZrO_2	oxid zirkoničitý
Na_2O	oxid sodný
CaO	oxid vápenatý
LiO_2	oxid litia
PbO	oxid olovnatý
CeO_2	oxid ceričitý
Co	kobalt
Ni	nikl
O	kyslík
Si	křemík
Al	hliník
Na	sodík
Cr	chrom

Obsah

1. Úvod	11
2. Skelné a krystalické povlaky	12
2.1. Definice smaltů	12
2.2. Druhy sklovitých smaltových povlaků	12
2.2.1. Základní smalty	13
2.2.2. Krycí smalty	13
2.2.3. Jednovrstvé (přímé) smalty	13
2.2.4. Smalty na ocelový plech	14
2.2.5. Smalty na šedou litinu	14
2.2.6. Smalty na neželezné kovy	14
2.3. Suroviny pro výrobu sklovitých povlaků	15
2.3.1. Křemen	16
2.3.2. Sklo	16
2.3.3. Jíl	17
2.3.4. Keramika	17
2.3.5. Voda	17
2.3.6. Mlýnské přísady	18
3. Vliv jílu na vlastnosti sklovitých smaltových povlaků	18
3.1. Vlastnosti jílu	18
3.2. Vliv jílu na vlastnost povlaku	18
3.2.1. Jíl MIC	19
3.2.2. Složení smaltařské břečky	20
3.2.3. Vliv hrubosti jílu	21
3.2.4. Vliv jílu na mikrotvrdost	21
3.2.5. Vliv jílu na lomovou houževnatost	22
3.2.6. Vliv jílu na vzhledové vlastnosti smaltu	22
3.3. Použití jílu nebo kalcinovaných kaolínů	22
4. Vlastnosti smaltů	23
4.1. Fyzikální vlastnosti smaltů	23
4.2. Korozní vlastnosti	24



4.3. Tepelné vlastnosti	25
4.3.1. Odolnost proti náhlým změnám teploty	25
4.3.2. Odolnost proti vysokým a nízkým teplotám	26
4.4. Mechanické vlastnosti	26
4.4.1. Tloušťka povlaku	27
4.4.2. Pružnost povlaku	27
4.4.3. Hustota povlaku	27
4.4.4. Odolnost proti mechanickému nárazu	27
4.4.5. Tvrdost smaltu	28
4.5. Chemické vlastnosti	28
4.5.1. Odolnost smaltů v kyselém prostředí	28
4.5.2. Odolnost smaltů v alkalickém prostředí	29
4.5.3. Odolnost smaltů v prostředí horké páry	29
4.5.4. Odolnost smaltů v agresivních atmosférách	29
4.5.5. Smalty s velkou chemickou odolností	30
4.5.6. Smalty se střední chemickou odolností	30
4.5.7. Smalty pro běžné spotřební zboží	30
4.5.8. Smalty žáruvzdorné	30
4.6. Optické vlastnosti	31
4.6.1. Lesk smaltu	31
4.6.2. Zákal smaltu	31
4.7. Elektrické vlastnosti smaltů	31
5. Technologický postup smaltování	32
5.1. Předúprava povrchu	32
5.1.1. Chemická předúprava povrchu	33
5.1.2. Mechanická předúprava povrchu	33
5.2. Výroba smaltařské suspenze	34
5.3. Výroba práškových smaltů	35
5.4. Nanášení smaltů	35
5.4.1. Nanášení smaltu za sucha	36
5.4.2. Nanášení smaltu za mokra	37



5.5. Sušení smaltů.....	39
5.5.1. Sušení na volném vzduchu.....	40
5.5.2. Sušení v sušárnách	40
5.6. Vypalování smaltů	40
5.6.1. Vypalovací pece	41
6. Použití smaltu	41
7. Vady sklovitých smaltových povlaků	44
7.1. Porušení celistvosti	44
7.2. Tvorba bublin a pórů	45
7.3. Nečistoty	45
7.4. Jiné vady	45
8. Závěr.....	46
9. Seznam použité literatury	47

1. Úvod

Smalt je křemičitá tavenina, která tvoří na povrchu hladký a celistvý povlak a je podobná sklu nebo porcelánu. Smalty patří mezi nejstarší povlaky, které se aplikují na kovový podklad. Nejprve byly využívány pro svůj lesk a možnou různobarevnost jako zdobící prvek při výrobě šperků. Následně se začali využívat k povrchové úpravě litin a plechů, aby je chránily před korozí a povětrnostním vlivy. Jejich historie sahá až do starověkých zemí dálného východu a do Evropy přichází v 5 až 7 století n. l. V českých zemích je zaznamenáno nejstarší použití smaltu na českých korunovačních klenotech. V 19. století se začíná smalt používat k úpravě povrchu, a to převážně na železné nádoby na vodu a posléze na pekáče, litinové vany a kbelíky.

Situace se však v poslední době mění. Rostoucí agresivita prostředí vede ke zvýšenému korozivnímu namáhání průmyslových výrobků, zařízení a strojů. Všeobecně ubývá tradičních surovin například ušlechtilých kovů potřebných pro výrobu legovaných ocelí, speciálních slitin a tím možnosti korozi odolávajících materiálů jsou omezené a ekonomicky náročné. Nejrozumnější obory lidské činnosti od strojírenství přes elektrotechniku až po kosmonautiku nebo medicínu, vyžadují ve stále rostoucí míře nové druhy výrobků se speciálními vlastnostmi, které nemohou poskytnout samostatně ani kovy, ani plastické hmoty. To vše vytváří prostor a potřebu pro mnohem širší uplatňování skla a keramiky než dosud, a to i v těch případech, kdy mechanické namáhání nelze zanedbat.[1]

V současné době jsou smalty využívány v průmyslu pro své příznivé vlastnosti, jako například vysokou odolnost proti korozi v organických kyselinách, malou tepelnou vodivost, odolnost proti otěru, vysoký elektrický odpor, vysokou tvrdost a v neposlední řadě také pro barevnou stálost. Smalt se proto uplatňuje v oborech jako je například lékařství, automobilový, chemický či potravinářský průmysl a v řadě dalších oblastí. Nicméně mají smalty i mnoho nevýhod, kterými jsou zejména křehkost a nízká pevnost v tahu.

2. Skelné a krystalické povlaky

Sklovité a keramické povlaky chrání podkladový materiál před vlivy okolního prostředí. Jedná se o smalty a glazury na bázi silikátových skel. Keramické povlaky jsou obvykle nanášeny žárovým stříkáním na nekovový nebo kovový materiál. Glazury jsou sklokeramické povlaky nanášené na keramický podklad a smalty jsou sklokeramické povlaky nanášené na kovový podklad.

2.1. Definice smaltů

„Smalt je svou podstatou, jakožto i způsobem výroby sklo poměrně komplikovaného chemického složení, které se nanáší na kovový podkladový materiál.“[2]

2.2. Druhy sklovitých smaltových povlaků

Vlastnosti sklovitého smaltového povlaku ovlivňuje hlavně chemické složení základní složky, kterou je smaltařská frit. Podle složení frity a podle druhu podkladového kovu rozdělujeme smalty na:

- Smalty na ocelový plech
- Smalty na šedou litinu
- Smalty na neželezné kovy

V současné době se nejčastěji smalty používají na ocelový plech a šedou litinu.

Sklovité smaltové povlaky dále dělíme podle jejich funkce na:

- Smalty základní
- Smalty krycí
- Smalty jednovrstvé (přímé).

Dnes běžně používanou technologií je smaltování dvouvrstvé, kdy se nejdříve nanese základní smalt přímo na kov a poté se nanese vrstva krycího (funkčního) smaltu. Pokud se smaltuje jednou vrstvou, smalt krycí je přizpůsoben pro přímé natavení na kov.

2.2.1. Základní smalty

Hlavním znakem základních smaltů je vytvoření přídržné vrstvy mezi smaltovaným funkčním povlakem a kovem. Většinou se nezanechávají tyto smalty bez další funkční vrstvy, jelikož jsou chemicky málo odolné, s malou celistvostí. Jsou tedy použitelné jen na smaltovaný výrobek, u kterého je kladen minimální požadavek z hlediska protikoroze ochrany. Při použití konvenčního způsobu smaltování se tedy využívá dvouvrstvý systém povlaku. Na nanesený a vypálený základní smalt se nanese smalt krycí, který je znova vypálen. Základní smalt se vypaluje teplotou o 20 - 40 °C vyšší než je teplota krycího smaltu. Tloušťka vrstvy sklovitého smaltového povlaku má být po vypálení co nejmenší, pohybuje se v rozsahu od 80 – 120 µm.[1]

2.2.2. Krycí smalty

Krycí smalt je oproti základnímu smaltu funkčním povlakem, který je nositelem požadovaných vlastností povlaku (chemické, termické, mechanické, optické). Podle typu použité frity se krycí smalty dělí na:

- smalty zakalené
- smalty polotransparentní
- smalty transparentní

U smaltů zakalených, bílých nebo barevných se při procesu úpravy frity ve smaltovně nepřidávají kalící nebo barvící přísady. Zatímco u polotransparentních smaltů se provádí částečná úprava suspenze při mletí. Optické vlastnosti smaltů transparentních se upravují přísadami na mlýně a to například přidávkou barvicích oxidů.[4]

2.2.3. Jednovrstvé (přímé) smalty

Smalty jednovrstvé jsou speciálním typem smaltů základních nebo krycích, u kterých je složení frity upraveno tak, aby při nanášení přímo na ocelový plech byla zajištěna dobrá přídržnost ke kovu a funkční vlastnosti odpovídaly požadavkům na povlak. Jednovrstvé smalty mají současně fyzikální a chemické vlastnosti smaltu základního.[1]

2.2.4. Smalty na ocelový plech

Ocel se běžně smaltuje technologií aplikace dvouvrstvého systému, to znamená smalt základní a poté smalt krycí. Je možno použít i smaltování jednovrstvé, které je v tomto případě efektivní. Funkční smalt je přizpůsoben pro přímé natavení na kov a tímto se zajišťuje zvýšená hospodárnost, a to snížením množství potřebné energie a materiálu.[3]

2.2.5. Smalty na šedou litinu

Tato technologie využívá schopnost smaltového povlaku zaplňovat nerovnosti povrchu vzniklé mechanickým otryskáváním. Díky velmi dobré adhezi není ve smaltech na litinu nutné použít přídržných oxidů. Ve srovnání se smalty na ocel se nanáší větší tloušťka nánosů, aby se dosáhlo celistvých, hladkých povlaků.

Z chemického hlediska jsou smalty na litinu jednodušší a připravují se slinováním nebo tavením. V minulých letech se k dosažení hladkého a vysoce celistvého povlaku skloviny natavené přímo na kov používaly olovnaté smalty, které jsou dnes z hygienických důvodů nepřijatelné. Vypalovací interval se pohybuje v rozsahu od 700 až 900 °C.[3]

2.2.6. Smalty na neželezné kovy

Neželezný kov, na který se nejčastěji používá sklovitých smaltových povlaků je hliník a jeho slitiny. Z důvodu velkého koeficientu teplotní roztažnosti musíme volit složení smaltů tak, aby se taktéž u smaltových povlaků dosahovalo vyššího koeficientu teplotní roztažnosti a dále nižších teplot vypalování než u smaltů na ocel se zřetelem na bod tání hliníku. Chemická odolnost se tímto zmenšuje, neboť obsah sklotvorných oxidů, zejména SiO_2 , nesmí být velký.

Smalty na hliník a jeho slitiny se vypalují teplotou, která se pohybuje v rozmezí 500 až 550 °C a tloušťka nánosů bývá do 100 μm . Mezi speciální typy smaltů na hliník patří povlaky na hliníkem metalizovanou ocel. Hodnota koeficientu teplotní roztažnosti je menší než u smaltů na hliník a teplota vypalování se pohybuje v rozsahu 650 až 700 °C při tloušťce nánosů do 150 μm . [3]

2.3. Suroviny pro výrobu sklovitých povlaků

Sklovitý smaltový povlak vzniká nanesením vrstvy smaltařské břechky nebo práškových částic na podklad a následným tepelným zpracováním (vypalováním). Smalty a jim podobné keramické povlaky se vyrábějí podobně jako skla tavením různých surovin, tvořících tzv. smaltařskou břechku.

V podstatě lze suroviny rozdělit na několik skupin:

- Suroviny obsahující ionty prvků, vytvářejících nebo pozměňujících strukturní mřížku skloviny. Rozhodují o fyzikálních a chemických vlastnostech smaltů nejpodstatněji.
- Suroviny vytvářející přilnavost smaltu ke kovu (jsou to především oxidy Co a Ni).
- Suroviny barvicí - tzv. barvítka.
- Suroviny působící neprůhlednost čili zákal sklovité vrstvy - tzv. kaliva.
- Suroviny pomocné, upravující vlastnosti smaltové suspenze, tzv. mlýnské přísady.

Smaltařská břechka je tvořena smaltařskou fritou, jílem a dalšími pevnými látkami jako jsou barvítka, přísady na mlýn, vodou. Suroviny pro smaltařskou fritu jsou uvedeny v tabulce 1.

Tab.1 Suroviny pro smaltařskou fritu

Surovina		Ovlivnění vlastností
Borax	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Základní smalt – smáčení kovu, tavitelnost
Uhličitan draselný	K_2CO_3	Součást základních i krycích smaltů
Oxid kobaltitý	Co_2O_3	Nejdůležitější přídržný oxid, barvicí, snižuje povrchové napětí
Oxid kobaltnatý	CoO	
Oxid křemičitý, živec, kaolin	SiO_2	Hlavní složka smaltů základních i krycích, zlepšuje chemickou odolnost a mechanické vlastnosti
Oxid nikelnatý	NiO	Přídržný a barvicí, základní smalty
Oxid olovnatý	PbO	Tavidlo, nízkotavitelné krycí smalty na ocel i litinu, smalty na Al
Uhličitan sodný	NaCO_3	Tavidlo, vedle SiO_2 hlavní složka většiny základních i krycích smaltů
Dusičnan sodný	NaNO_3	
Kazivec	CaF_2	Tavidlo, zlepšení viskozity a povrchového napětí, zhoršení chemické odolnosti, základní i krycí smalty
Kryolit	Na_3AlF_6	
Fluorokřemičitan sodný	Na_2SiF_6	
Uhličitan litný	Li_2CO_3	Tavidlo, krycí smalty
Oxid molybdenový	MoO_3	Přídržný, základní smalty
Oxid titaničitý	TiO_2	Kalivo, bílé smalty na ocel i litinu
Uhličitan vápenatý	CaCO_3	Zlepšuje chemickou odolnost
Oxid zirkoničitý	ZrO_2	Chemicky odolné smalty, žárupevné povlaky

Z hlediska chemického složení není smaltařská břecha totožná se smaltovým povlakem, avšak v odborné smaltařské terminologii se tato nepřesnost toleruje. Suspenze, která se nanese se následně suší a vzniká vrstva bisquitu, která po vypálení vytváří vrstvu smaltu. Termín „smalt“ lze používat po ukončení reakcí složek suspenze při vypalovacích teplotách.[1]

2.3.1. Křemen

Křemen je základní složkou pro výrobu sklovitých frit i součástí smaltéřských suspenzí. Upravuje se mletím a dodává ve formě sklářských písků. Pro tavbu je optimální velikost zrna 0,1 mm a 0,2 mm.[6]

2.3.2. Sklo

Skla jsou pevné, amorfní, zpravidla anorganické látky, vzniklé ztuhnutím bez krystalizace. Většina skel obsahuje SiO_2 a další oxidy.[5] Od krystalických látek se liší strukturou, která není tvořena pravidelnou mříží, její fyzikální vlastnosti se mění plynule s teplotou a jedná se o látky s izotropními vlastnostmi. Základní strukturní jednotkou křemičitých skel je tetraedr SiO_4 . V jeho středu je malý kationt křemíku obklopený čtyřmi většími anionty kyslíku. Vazby Si-O jsou iontově kovalentní o vysoké pevnosti. Tyto stavební skupiny mají periodické uspořádání na krátkou vzdálenost podobně jako krystaly a vzájemnou silnou vazbu, avšak nepravidelné prostorové uspořádání na velkou vzdálenost.[5]

Křemičitá skla většinou obsahují kromě SiO_2 i další oxidy, které můžeme podle jejich úlohy při tvorbě skelné sítě rozdělit na modifikátory neboli pozměňovače (Na_2O , K_2O , ...) a na sklotvorné neboli síťotvořiče (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , ...). Mezi oběmi skupinami jsou oxidy přechodné (Al_2O_3 , MgO , ...).[5] Skelnou síť mohou tvořit samostatně sklotvorné oxidy, ale modifikátory síť vytvořit nedovedou, dokáží ji pouze pozměnit. Kationty modifikátorů nacházejí své místo v dutinách skelné sítě, zatím co nadbytečné kyslíkové anionty způsobují přerušení některých vazeb Si-O. Modifikátory proto například snižují teplotu tavení skla a některé dokonce značně zhoršují chemickou odolnost a další vlastnosti, takže je nutné do skla přidávat ještě stabilizující prvky.

Pokud chceme blíže objasnit podmínky vzniku skla, je ještě nutno vzít v úvahu geometrické poměry koexistujících atomů prvků ve skle, termodynamické a kinetické vlivy

na homogenní nukleaci krystalických fází v tavenině a na uspořádání energetických hladin elektronů.

U běžné frity považujeme za nízkou tavicí teplotu kolem 1000 – 1200 °C. V silikátové struktuře frity se proto využívá vlastnosti modifikátorů Na_2O , CaO . Smaltařská frita není na rozdíl od skla zcela vyčerena (zbavená plynů) a v některých případech nemusí být zcela homogenní, neboť obsahuje mikrokrystaly sloučenin či jejich zárodky, které potom smaltu dodávají speciální vlastnosti.[1]

2.3.3. Jíl

Jíl patří mezi plastické zeminy. Je to přísada, která udržuje rozemleté částice frity v suspenzním stavu a zabraňuje její sedimentaci. Používá se při technologii nanášení za mokra.[2]

2.3.4. Keramika

Pojmem keramika rozumíme pevné anorganické nekovové polykrystalické látky, připravené technologií slinování práškových surovin za vysokých teplot. Keramika představuje širokou oblast materiálů lišících se strukturou, vlastnostmi a chemickým složením. Ve výrobě se používá jemných plastických zemin, jako jsou různé jíly a kaolín. Jelikož se jedná o látky přírodní, jsou jejich vlastnosti dosti ovlivněné konkrétním nalezištěm. Keramické materiály jsou obecně struktury heterogenní, polyfázová a polykrystalická. Je proto nutno při zkoumání vždy vyšetřovat charakter a vzájemné uspořádání jednotlivých fází mikrostruktury a uspořádání částic hmoty v jednotlivých fázích. Hlavní znaky mikrostruktury jsou typy přítomných fází, které vzniknou roztavením taviv a sklotvorných složek při výpalu, dále pak velikost zrn, spojení zrn mezi sebou a vzájemný vztah sklené fáze a zrn.[5]

2.3.5. Voda

Smaltařská břečka obsahuje jako nedílnou součást i vodu. Během mletí smaltařské frity spolu s jílem a vodou při výrobě smaltařské břečky dochází k zahájení fyzikálně chemických reakcí mezi jílem, vodou a částicemi sklovité smaltařské frity, které při skladování smaltařské

břečky pokračují až do doby nanesení na podkladový kovový materiál a vysušení. Ve smaltařské břečce je po semletí obsah vody v rozmezí 30 – 45%. Voda tedy přímo ovlivňuje výslednou kvalitu sklovitého smaltovaného povlaku.[1]

2.3.6. Mlýnské přísady

Do smaltařských břeček se pro úpravu používají mlýnské přísady, jedná se zejména o úpravu optických, mechanických, chemických a tepelných vlastností smaltů. Přidávají se do smaltéřské břečky v průběhu mletí a jedná se zejména o tyto přísady:

- žáruvzdorné (mletý křemen).
- kalící ovlivňují optické vlastnosti smaltu (TiO_2).
- barvící zajišťují požadovaný barevný odstín.
- stavěcí upravují reologické vlastnosti břečky.

3. Vliv jílu na vlastnosti sklovitých smaltových povlaků

Jíly jsou důležitou složkou smaltařské suspenze a zásadně ovlivňují výsledné vlastnosti sklovitého smaltového povlaku.

3.1. Vlastnosti jílu

Jíl patří mezi plastické zeminy a jeho přítomnost ve smaltařské břečce udržuje rozemleté částice frity v suspenzním stavu a zabraňuje její sedimentaci. Jíl se používá při technologii nanášení za mokra. Jíl zajišťuje u vysušené suspenze přijatelnou pevnost (bisquitu). Vlastnosti jílu ovlivňuje místo nálezu, což znamená, že výslednému sklovitému smaltovému povlaku dávají různá naleziště různou kvalitu.[1]

3.2. Vliv jílu na vlastnost povlaku

Smaltařská břečka při technologii smaltování za mokra obsahuje složku sklovité fáze - fritu, složku keramické fáze - jíl, další pevné látky a vodu. Právě množství, kvalita, velikost zrn a druh jílu mohou mít zásadní vliv na výsledný povrch. Pro smaltařské břečky se u nás nejčastěji používá jíl Lasselsberger MIC. Jelikož se jíl používá, jak bylo výše

zmíněno při smaltování za mokra, kdy po nanesení a vysušení zajišťuje přijatelnou pevnost povlaku před vypálením, může se jednat také o jeden ze zdrojů možných vad. Když se totiž smalt dostatečně nevysuší, tak se může zbylá voda v povlaku stát zdrojem vodíku a způsobovat vodíkové vady, což se projevuje takzvanými rybími šupinami, které narušují celistvost smaltu a na výrobcích jsou nepřijatelné. Podle Dietzla je právě obsah jílu nad 5% ve smaltařské břečce hlavní příčinou vodíkových vad.[1]

3.2.1. Jíl MIC

Je to hodnotný druh modrého jílu s větším obsahem volného oxidu křemičitého a vyznačuje se vysokou vazností, žárovzdorností 1650 °C a bodem slinutí 1250-1350 °C. V tabulce 2 jsou uvedeny základní technické parametry jílu MIC. V tabulce 3 je uvedeno chemické složení jílu MIC. Jíl MIC je vyhovující pro smaltařské účely, neboť má relativně příznivou plasticitu. [1]

U jílu MIC, který se používá jako suspenzační přísada ve smaltařské břečce bylo zjištěno při mikroskopickém rozboru, že má nerovnoměrně hrubozrnnou strukturu. Ve velikosti zrn se objevily velké rozdíly a ty by mohly zásadně ovlivnit mechanické a křehkolomové vlastnosti sklovitého smaltového povlaku.[1]

Tab.2 Základní technické parametry jílu MIC[1]

Vaznost (min. % ostřiva)	30
Žáruvzdornost (°C)	1650
Teplota slinutí (°C)	1250
Interval slinutí (°C)	100
Kyselinovzdornost (%)	95
Smrštění sušením (%)	9
Těžební vlhkost (%)	22
Ztráta žíháním (%)	10,8
Celk.smršť.při 1250°C (%)	18-20
Nasákavost při 1250°C (%)	0,5-1
Barva vzhled při 1250°C	Šedozelená
Důlní vlhkost (%)	20-22
Nineralogický charakter	Kaolinový jíl

Tab.3 Chemické složení
jílu MIC[1]

SiO ₂	(%)	[inf.]	60
Al ₂ O ₃	(%)	[min.]	30
Fe ₂ O ₃	(%)	[max.]	3
TiO ₂	(%)	[max.]	1,5
CaO	(%)	[max.]	0,2
MgO	(%)	[max.]	0,4
Jilovina	(%)	[prům.]	83,5
Živec	(%)	[prům.]	8
Křemen	(%)	[prům.]	8,5

3.2.2. Složení smaltářské břčky

Smaltářské břčky pro výrobu smaltu se připravují podle mlýnských předpisů. V tabulce 4 pro příklad uvádím složení smaltu „základní smalt šedý fy FERRO“ a v tabulce 5 uvádím složení smaltu „krycí smalt zelený Vítkovice“.

Z tabulek si můžeme vytvořit přibližný přehled o množství použitého jílu pro výrobu smaltářské břčky, kdy jeho obsah se pohybuje do 10 %.

tab.4 Mlýnský předpis – základní smalt šedý fy FERRO[6]

Položka mlýnského předpisu	Jednotka	Hmotnostní %	Hmotnost
Celkem smaltářských frit	[Kg]	100	1000
Smaltářská frit 2215	[Kg]	20	200
Smaltářská frit 2216	[Kg]	20	200
Smaltářská frit 2220	[Kg]	40	400
Smaltářská frit 2292	[Kg]	20	200
Křemen mletý (Teplice)	[Kg]	25	250
Jíl	[Kg]	6	60
Dusitan sodný NaNO ₂	[Kg]	0,1	1
Borax Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	[Kg]	0,1	1
Uhličitan hořečnatý MgCO ₃	[Kg]	0,15	1,5
Voda	[l]	57 - 58	570 - 580

tab.5 Mlýnský předpis – krycí smalt zelený „Vítkovice“ [6]

Položka mlýnského předpisu	Jednotka	Hmotnostní %	Hmotnost
Celkem smaltérských frit	[Kg]	100	1200
Smaltérská frit PP 40 821	[Kg]	100	1200
Křemen mletý (Teplice)	[Kg]	15	180
Jíl	[Kg]	8 - 8,5	96 - 102
Oxid antimonitý Sb_2O_3	[Kg]	0,3	3,6
Kyselina boritá H_3BO_3	[Kg]	0,4	4,8
Dusitan sodný $NaNO_2$	[Kg]	0,15	1,8
Uhličitan draselný K_2CO_3	[Kg]	0,05	0,6
Voda	[l]	56 - 57	672 - 684
Barvítka chromová zeleň K 402 91	[Kg]	0,83	10
Barvítka modrozelené K 484 06	[Kg]	2,17	26
Barvítka černé K 807 68	[Kg]	0,67	8

3.2.3. Vliv hrubosti jílu

Použití normálních a jemných jílu u sklovitých smaltových povlaků se projeví v konečné tloušťce vrstvy smaltu, při zachování požadovaných mechanických vlastností. Povlaky s jemným jílem (velikost částice po namletí jsou menší než $5\text{ }\mu\text{m}$) jsou v průměru o $100\text{ }\mu\text{m}$ tenčí než s jílem hrubým. Při použití jemných jílu, lze dosáhnout běžných křehkolomných vlastností při tenčí vrstvě povlaku. Při použití kalcinovaných kaolínů je výsledná tloušťka smaltu srovnatelná nebo větší než při použití normálních jílu.[6]

3.2.4. Vliv jílu na mikrotvrdot

Mikrotvrdot smaltu s normálním a jemným jílem u základního a krycího smaltu má stejný účinek. Použití jemného jílu ve smaltařské břečce snižuje mikrotvrdot oproti použití normálního jílu, přičemž větší rozdíl hodnot je u smaltu základních. Na mikrotvrdot má také vliv stáří jílu, jelikož jíly čerstvé vykazují mikrotvrdot vyšší. Výsledkem nižší tvrdosti je nižší křehkost smaltu a tím jemný a zároveň starší jíl pozitivně ovlivňuje vlastnosti smaltu a to znamená, že snižuje náchylnost na tvorbu vad v povrchu. [6]

3.2.5. Vliv jílu na lomovou houževnatost

U smaltu po aplikaci jemného jílu dochází ke zvýšení lomové houževnatosti než u jílu normálního. Při použití jílu staršího do smaltařské břečky, se hodnota lomové houževnatosti zvýší oproti jílu čerstvému. Vyšší lomová houževnatost s jílem jemným a starším dává smaltu lepší vlastnosti. [6]

3.2.6. Vliv jílu na vzhledové vlastnosti smaltu

Velikost zrn jílu také ovlivňuje výslednou barevnost smaltového povlaku, kdy při použití základního smaltu se barvy jeví sytější než výsledná barva povlaku vytvořeného smalttem, kde byl použit jíl jemný. [6]

3.3. Použití jílu nebo kalcinovaných kaolínů

Pro namíchání smaltařské břečky se může použít kalcinovaný kaolín namísto jílu. U nás se používá k výrobě kalcinovaný kaolín, který nese označení K12T3M4 nebo také K12T4M4. Hmotnostní objem kalcinovaného kaolínu použitého pro vmíchání do suspenze je stejný jako při použití jílu. Při použití kalcinovaného kaolínu namísto jílu se mechanické i vzhledové vlastnosti mohou lišit:

1. *Rychlejší sedimentace* – Břečky obsahující kalcinovaný kaolín rychleji sedimentují. Je tedy zapotřebí častěji tyto břečky promíchávat.
2. *Delší čas vypalování* – Při použití kalcinovaného kaolínu je také potřeba prodloužit čas vypalování až na dvojnásobek, což znamená vyšší energetickou náročnost pro tento proces.
3. *Mikrotvrdost* – Při použití kalcinovaných kaolínů ve smaltařských břečkách je výsledná mikrotvrdost nižší než při použití hrubých jílu, ale některé kombinace kalcinovaných kaolínů mohou dosahovat srovnatelných hodnot mikrotvrdosti právě s hrubým jílem. Pokud budeme srovnávat jemný jíl tak hodnoty mikrotvrdosti kalcinovaných kaolínů budou vždy vyšší. Čím nižší mikrotvrdost, tím jsou vlastnosti povlaku lepší, jelikož se snižuje křehkost. [6]

4. *Lomová houževnatost* – Sklovitý smaltový povlak, na jehož výrobu byl použit kalcinovaný kaolín, vykazuje obdobné hodnoty lomové houževnatosti jako smalt s normálním jílem.
5. *Vzhledové vlastnosti* – Druh použitého kalcinovaného kaolínu také ovlivňuje výsledný barevný tón povlaku, který je samozřejmě jiný než při použití jílu. [6]

Výsledné porovnání použití kalcinovaných kaolínů vychází ve prospěch jílu, jelikož pro vypálení postačuje téměř poloviční doba, odpadá komplikace s rychlou sedimentací a výsledné mechanické vlastnosti zejména u jemných jílu se vyznačují lepšími vlastnostmi.[6]

4. Vlastnosti smaltů

„Smalt je výsledný produkt fyzikálně chemických reakcí v procesu tepelného zpracování skla komplikovaného chemického složení s dalšími složkami anorganického charakteru, spojující v sobě vlastnosti skla a keramiky se schopností adheze ke kovu“.[7]

4.1. Fyzikální vlastnosti smaltů

Fyzikální vlastnosti smaltu jsou dány vlastnostmi jejich jednotlivých složek. Musíme však vzít v úvahu skutečnost, že mezi fyzikálními vlastnostmi sklovitého smaltového povlaku a vlastnostmi samotného smaltu není přímá závislost, jelikož dochází k vzájemnému působení podkladového kovu a nataveného smaltu při procesu tepelného zpracování povlaku, přičemž se mění struktura, chemické složení a tím i vlastnosti smaltu. Zejména se jedná o fáze, které jsou navzájem v kontaktu, tedy o vznikající adhezí vrstvu.[3]

Podstatou přídržnosti kov – smalt jsou fyzikálně chemické reakce na fázovém rozhraní. V tavenině smaltu při tepelném zpracování povlaku probíhá transport iontů Co^{2+} a Ni^{2+} k fázovému rozhraní, kde proběhne redukce těchto iontů s následným vznikem kovových částic (slitiny niklu nebo kobaltu s železem). Jelikož nikl a kobalt jsou elektropozitivnější než železo, dojde k intenzivnímu rozpouštění oceli v místech, kde je v přímém styku ocel s taveninou. Při vypalování dojde během několika minut k vzájemnému propojení korodovaných míst a elektropozitivnější kovové částice jsou obklopeny roztavenou sklovinou.

Pokud smaltový povlak neobsahuje oxid nikelnatý nebo oxid kobaltnatý, má tento povlak minimální přídržnost. [3]

Významné vlastnosti smaltů:

- Celistvost smaltového povlaku
- Přídržnost smaltu ke kovu
- Mechanické vlastnosti
- Termické vlastnosti
- Optické vlastnosti
- Elektrické vlastnosti

4.2. Korozní vlastnosti

Význam chemicky odolných smaltů neustále vzrůstá, protože jsou schopny vytvořit jednu z nejúspěšnějších ochran proti korozi v agresivních podmínkách. Mají také vynikající odolnost proti otěru, vrypu a teplotním nárazům. Aby splnily všechny přísné požadavky, musí být velmi pečlivě dodrženy všechny podmínky. Nelze jimi smaltovat dráty a tyče pod Ø5 mm a velmi členité tvary s proměnnými tloušťkami stěn.

Mezi příznivé základní vlastnosti smaltů patří vysoká protikorozní odolnost v prostředí organických i anorganických kyselin a jejich solí v širokém spektru koncentrací a teplot. Kyselina fluorovodíková a fluoridy však tvoří výjimku.

Napadení sklovitých smaltových povlaků korozí je na rozdíl od kovů důsledkem výhradně chemických procesů a dochází k jejich vyluhování nebo rozpouštění. Kyselinovzdornost smaltu je do velké míry ovlivňována schopností hydrolýzy a rozpustností součástí smaltu, mají na to vliv oxidy SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , LiO_2 . Naproti tomu oxidy Na_2O , PbO , CaO kyselinovzdornost značně snižují. Podle Vargina a Zasuchina při nižším obsahu SiO_2 než 58 – 60% kyselinovzdornost smaltů značně klesá. Alkalické roztoky velmi silně napadají smalty, které štěpí síť SiO_4 , v důsledku čehož přechází sklo do roztoku. To jsou důvody, proč se používají nízkosilikátová skla, formulovaná na bazických nerozpustných oxidech např. ZrO_2 , CaO , SnO_2 , Al_2O_3 , ZrO , B_2O_3 , jako alkalivzdorné smalty. [3]

Sklovité smaltované povlaky a jejich odolnost proti působení vody závisí na rychlosti reakce, při které dochází k výměně iontů alkalických kovů Me^+ a H^+ .

Vyšší korozivní odolnost smaltů lze dosáhnout u povlaků, které obsahují určitý podíl krystalické fáze ve sklovité matici, vytvořené například řízenou krystalizací sklovitého povlaku. Sklovité smaltové povlaky vykazují dobré vlastnosti při odolnosti proti tzv. nízkoteplotní korozi (spaliny okolo rosného bodu) a dále mají v prostředí horkých plynů včetně plynných halogenů vysokou odolnost. Smalt má také dobrou chemickou odolnost v agresivních atmosférách, kde má velkou stabilitu barev a umožňuje snadné čištění. [1]

4.3. Tepelné vlastnosti

Další ze základních vlastností smaltovaných povlaků je tepelná vodivost. Při teplotě 313 K se tepelná vodivost pohybuje od $0,093 - 0,114 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ a závisí na množství pórů v povlaku. Vzhledem k poměrně malé tloušťce povlaku vůči tloušťce kovu smalt příliš neovlivňuje prostup tepla stěnou.

Další důležitou vlastností je tepelná roztažnost smaltu, která má přímý vliv na napětíové stavy mezi povlakem a kovem a na deformaci finálních výrobků. Tepelná roztažnost kovů musí být vyšší než tepelná roztažnost naneseného smaltu, aby se zabránilo tahovým napětím ve smaltovaném povlaku. Teplotní průběh roztažnosti obou materiálů je důležitý pro vznik napětí v systému kov- smalt. Abychom mohli určit součinitele teplotní roztažnosti smaltu, byly vytvořeny faktory parciálních vlivů jednotlivých komponentů smaltů. Zatím co oxid křemičitý, hořečnatý, boritý snižují součinitel teplotní roztažnosti, alkálie a fluoridy součinitel teplotní roztažnosti zvyšují.[2]

Tepelná odolnost běžných smaltů snese pro dlouhodobé namáhání teploty v rozmezí $400 - 500^\circ\text{C}$. Speciální žáruvzdorné druhy smaltů odolávají teplotám do 1000°C . Používají se k ochraně ocelí třídy 11 do teploty 700°C nebo speciálních legovaných ocelí do teploty 1000°C . Sklovité smaltované povlaky si pro tyto vlastnosti našli uplatnění zejména ve strojírenském, energetickém, chemickém, farmaceutickém průmyslu, ale také v kosmických a leteckých technologiích.[1]

4.3.1. Odolnost proti náhlým změnám teploty

Odolnost smaltu proti náhlým změnám teploty je důležitým kvalitativním parametrem, neboť tato vlastnost velmi životnost smaltových povlaků, například chemických aparatur nebo kuchyňského nádobí.[6]

4.3.2. Odolnost proti vysokým a nízkým teplotám

Mezi termické vlastnosti dále patří odolnost proti vysokým a nízkým teplotám, neboť běžné smalty bez problémů odolávají rozdílům teplot od $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, speciální žárovzdorné smalty až do $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. [6]

4.4. Mechanické vlastnosti

Základní mechanické vlastnosti:

- hustota
- tloušťka povlaku
- pevnost v tahu
- pružnost
- odolnost proti mechanickému nárazu
- mechanické napětí v systému kov – smalt
- tvrdost smaltu
- odolnost proti abrazi

Charakteristickým znakem sklovitých a keramických materiálů je nízká úroveň plastických vlastností, tedy nízká úroveň lomové houževnatosti. Jejich mechanické vlastnosti jsou značně ovlivněny v závislosti na podílu sklovité a krystalické fáze. Oproti kovům se u nich podílí kovalentní, případně iontová vazba nebo obě společně. Pórovitost má také značný význam na výsledné mechanické vlastnosti. Ke značným rozdílům chování sklovitého materiálu dochází při působení tahových a tlakových napětí. Pevnost v tahu u sklovitých smaltů je v rozmezí $70 - 90\text{ MPa}$, pevnost v tlaku v rozmezí $700 - 1300\text{ MPa}$. [4]

Proto je nutné při navrhování složení kmene, brát v úvahu nejen prostředí ve kterém bude smaltovaný povlak pracovat, ale i podkladový materiál a jeho vlastnosti, na který bude smalt aplikován. Malá manévrovatelnost nebo pohyblivost dislokací je hlavní příčinou snadného šíření trhlin v keramických materiálech, jelikož se prakticky nemůže vyvinout plastická oblast na čele trhliny. Další poměrně závažnou příčinou je existence apriorních povrchových trhlin, které jsou malých rozměrů ($1-10\text{ nm}$), ale poskytují dostatečné zárodky trhlin a nukleační stádium v keramice zpravidla odpadá. Tímto se snadno podkritické trhliny rozšíří na kritické,

jelikož jsou ostré a na čele jejich postupu nebrání plastické deformace. Další vliv na vznik trhlin má i vnitřní pnutí vznikající působením rozdílnosti tepelné roztažnosti. Snížit riziko vzniku trhlin nebo omezit jejich velikost lze pomocí vhodně zvoleného součinitele teplotní roztažnosti smaltu, kdy u vypáleného smaltu po vypálení dojde k tlakovým pnutím. V úvahu je však nutné brát vlastnosti mezivrstvy, která bude mít jiný charakter a mechanickými vlastnostmi se bude lišit od základního podkladového kovu a čistě sklovitého smaltového povlaku. Na vznik trhlin mají vliv právě mechanické vlastnosti této mezivrstvy. Odolnost proti otěru souvisí s tvrdostí povrchu a má praktický význam pro zjišťování životnosti povlaku v abrazivním prostředí.[1]

4.4.1. Tloušťka povlaku

Tloušťka smaltu je u výrobků stanovena normami. Například u spotřebního zboží je maximálně 450 μm , u výrobků pro agresivní prostředí je úměrně větší.[6]

4.4.2. Pružnost povlaku

Smalt má malou tažnou sílu, nízkou mez průtažnosti. Modul pružnosti smaltu je 70 000 MPa, což je přibližně třikrát méně než u oceli, kde je 210 000 MPa.[6]

4.4.3. Hustota povlaku

Hustota smaltu je závislá na chemickém složení a hlavně na hustotě frity. Běžné typy smaltu mají hustotu 2,4 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ až 2,7 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. [6]

4.4.4. Odolnost proti mechanickému nárazu

Odolnost smaltovaného povlaku proti mechanickému nárazu je schopnost odolat nárazu tak, aby nebyl porušen systém kov – smalt. Pokud dojde k porušení systému kov – smalt, projeví se to odloupenutím smaltu od kovu. Tato odolnost se zkouší nárazem ocelového kulového vrchlíku na zkušební vzorek, což je tak zvaná zkouška nastřelováním, kde se používá přístroj podle Wegnera.[6]

4.4.5. Tvrdost smaltu

Tvrdost běžně používaných smaltových povlaků se pohybuje v rozmezí 5 -7 stupně podle Mohse, závisí na druhu a chemickém složení skloviny. Ve srovnání s běžnou ocelí je smalt pětikrát tvrdší, z čehož plyne vysoká odolnost proti opotřebení. Tvrdost smaltovaného povlaku závisí především na obsahu oxidu křemičitého a na chemickém složení frity.

Tvrdost se měří tvrdoměrem, například podle Vickerse, kdy se smalt zatíží až do porušení jeho povrchu.[6]

4.5. Chemické vlastnosti

Sklovité smaltové povlaky mají dobrou chemickou odolnost. Odolnost smaltu můžeme porovnávat při zatížení v prostředí:

- kyselém
- alkalickém
- horké vody a páry
- agresivních atmosférách

Smalty rozdělujeme dle chemické odolnosti na:

- smalty s velkou chemickou odolností
- smalty se střední chemickou odolností
- smalty pro běžné spotřební zboží
- smalty žáruvzdorné

4.5.1. Odolnost smaltů v kyselém prostředí

Odolnost proti kyselinám patří mezi základní vlastnosti smaltů a udává nám životnost povlaku v daném prostředí. Pro zkoušku smaltu používáme dvě metody, a to za studena nebo za zvýšené teploty, nejčastěji za varu. Pro komerční smalty stanovujeme odolnost v prostředí citronové kyseliny. Při této metodě za pokojové teploty necháme na vzorek vypáleného

smaltu působit přibližně 15 minut filtrační papír navlhčený ve zkušebním roztoku, což je 10% roztok citronové kyseliny. Výsledek zkoušky hodnotíme podle úbytku lesku nebo barevné změny. Pokud se jedná o smalty využívané na varné nádobí, zkouška se provádí pomocí kyseliny octové a pro smalty s velkou chemickou odolností je předepsána zkouška v prostředí kyseliny chlorovodíkové za varu.[2]

4.5.2. Odolnost smaltů v alkalickém prostředí

Dalším z hlavních ukazatelů odolnosti sklovitých smaltových povlaků je životnost v alkalickém prostředí a do menší míry také v prostředí pracích prášků a horké vodě. Pokud se smalt nachází v roztocích s velkou hodnotou pH a při vysokých teplotách, odolnost v alkalickém prostředí klesá. Naopak při nižších teplotách s menší koncentrací alkálií, mají smalty poměrně dobrou odolnost.

Zkoušky méně odolných smaltů se provádí za studena nebo zvýšené teplotě pomocí roztoku uhličitanu sodného. Odolnější smaltované povlaky se vůči alkáliím zkoušejí pomocí roztoku hydroxidu sodného při teplotách 80°C.[3]

4.5.3. Odolnost smaltů v prostředí horké páry

Smalty, které jsou odolné v prostředí horké vody a páry, jsou zároveň velmi odolné proti kyselinám a alkáliím. Agresivněji působí voda destilovaná než voda pitná nebo užitková. Hydrolýza smaltu je určujícím faktorem koroze v tomto prostředí a rychlost hydrolýzy stanovuje zkušební metoda.

Hydrolýza má několik modifikací respektujících skutečnost, že se v průběhu zkoušky neustále zvyšuje hodnota pH působící vody, proto tento proces zajišťuje částečnou pasivaci a vede k výměně zkušebního roztoku po určitých časových intervalech.[3]

4.5.4. Odolnost smaltů v agresivních atmosférách

Smaltované povlaky, které vykazují velkou odolnost jak proti alkáliím, tak proti kyselinám, mají velkou životnost při vnější expozici v atmosféře, stejně jako při působení vody. Pro určení vhodného typu smaltu do určitého prostředí slouží modelové zkoušky.

V otevřené atmosféře na smaltovaný povlak agresivně působí zejména účinky slunečního záření, voda, vítr, vlhkost vzduchu, prachové částice, změny teplot a jiné.[3]

4.5.5. Smalty s velkou chemickou odolností

Smalty s velkou chemickou odolností se vyznačují zvýšeným obsahem SiO_2 (nad 50%). Jsou tak určeny k povrchové úpravě zařízení, kde dochází k nízkoteplotní korozi. Smalty odolávají organickým a anorganickým kyselinám až do teploty 350 °C, dále odolávají alkalickým roztokům do teploty 100 °C při hodnotě pH 9 až pH 12. Tloušťka smaltu se pohybuje od 400 μm do 1000 μm . [6]

4.5.6. Smalty se střední chemickou odolností

Smaltované povlaky odolávají působení organických a anorganických kyselin při nižších teplotách působení než smaltované povlaky s vysokou chemickou odolností. Tloušťka vypáleného nánosu se pohybuje od 100 μm do 500 μm . Takto se smaltované povrchy využívají především pro potravinářská zařízení, varné nádoby a podobně.[6]

4.5.7. Smalty pro běžné spotřební zboží

Tyto smaltované povlaky odolávají agresivnímu prostředí jen krátkodobě a lze je používat maximálně do teploty 400 °C. V tomto případě se tloušťka smaltu pohybuje v rozmezí od 50 μm do 400 μm . Tyto smalty se používají pro povrchovou úpravu běžných výrobků jako například lednice, kamna, obklady interiéru a podobně.[6]

4.5.8. Smalty žáruvzdorné

Žáruvzdorné smaltované povlaky obsahují velké množství žáruvzdorných oxidů a odolávají vysokým teplotám až do 900 °C. Zhotovují se při vysokých vypalovacích teplotách v rozmezí 900 °C – 1200 °C, ve velmi tenkých vrstvách do 200 μm . Využívají se především jako povlaky izolátorů a v prostředí spalin.[6]

4.6. Optické vlastnosti

Sklovité samplové povlaky mají neomezené možnosti ve využití barevných odstínů. Jednotlivé druhy zabarvení povlaku, umožňuje přidání barvicích oxidů při tavbě frity nebo v průběhu mletí suspenze. Abychom mohli určit barevné vlastnosti, jsou podle Mezinárodní komise pro osvětlení důležité tři veličiny, a to: trichromatické souřadnice x , y , a světlost Y . Zbarvení smaltového povlaku při nanesení je úplně jiné, než výsledná barevná tonalita a sytost smaltu po vypálení. Což je jeden z drobných problémů při uměleckém využití.[2]

4.6.1. Lesk smaltu

Výsledné optické vlastnosti smaltovaného povlaku dělíme podle lesku:

- lesklé
- polomatové
- matové

Lesk smaltu posuzujeme leskoměrem nebo vizuálně. Účinky paprsků světla, které se odrazí od smaltovaného povrchu a dopadají na fotoelektrický článek, zaznamenáváme Galvanometrem. Stupeň lesku výsledného povrchu ovlivňují zejména chemické složení smaltu, obsah oxidu boritého a alkálií a stupeň vypálení. [2]

4.6.2. Zákal smaltu

Zákal smaltovaného povlaku ovlivňujeme přísadou kaliv. Princip zákalu titaničitých smaltů patří mezi nejoblíbenější typy zakalených smaltů. Pro měření se používá přístroj Momcolor, který stanovuje světlost nebo fotovoltreflektometr.[2]

4.7. Elektrické vlastnosti smaltů

Smaltované povlaky mají velký měrný elektrický odpor a dobré izolační vlastnosti (využití v elektrotechnice). Se vzrůstající teplotou elektroizolační vlastnost smaltu klesá, přičemž měrný elektrický odpor je závislý na chemickém složení smaltu, hlavně na obsahu alkálií. Zvláštní skupinu tvoří olovnaté smalty, kdy pro poměrně velký obsah oxidů olova,

popřípadě barya mají smalty této skupiny zvláštní elektrické vlastnosti, vysokou hodnotu dielektrické konstanty a velký specifický odpor.[6]

5. Technologický postup smaltování

Smaltování je technologie, kdy se zhotovuje smaltový povlak na podkladový materiál. Proces je značně složitý, neboť fyzikální a chemické vlastnosti sklovitého smaltového povlaku a kovu jsou značně rozdílné. Musíme uvážit rozdílný průběh teplotních závislostí obou fází systému smalt - kov. Jedná se o tepelnou povrchovou úpravu.

Smaltování je v technické praxi složeno z jednotlivých operací, které na sebe chronologicky navazují. Jedná se zejména o nanášení, sušení, vypalování. Výsledkem takto seřazených operací je pevné spojení smaltového povlaku a podkladového kovu při vyhovující kvalitě.[3]

5.1. Předúprava povrchu

Podmínkou kvalitního provedení sklovitých smaltových povlaku na kovových podkladech je především pevné spojení obou fází kov – smalt a také celistvost smaltovaného povlaku. Jedna z hlavních podmínek pro splnění tohoto předpokladu je kvalita vstupních materiálů. Mezi další důležité části procesu patří příprava povrchu kovu určeného k nanesení smaltového povlaku. Jedná se o operaci, která má zásadní vliv na úspěšnou realizaci protikoroze ochrany, která bývá vyšší než u jiných metod a účelem této povrchové předúpravy je odstranění nečistot, jako jsou oleje, tuky, okuje, minerální látky a jiné.[2]

Čištění povrchu kovů se dělí na:

- chemické
- mechanické
- tepelně mechanické
- tepelně chemické

Vzhledem k vysoké energetické náročnosti se metody čištění tepelně mechanické a tepelně chemické používají jen ojediněle.

5.1.1. Chemická předúprava povrchu

Při smaltování ocelových výrobků o tloušťce do 3 mm se chemická úprava povrchu kovu používá velmi zřídka. Mezi chemické povrchové úpravy patří:

- odmašťování
- moření
- niklování
- neutralizace s pasivací

Podle použitého prostředku dělíme procesy odmašťování:

- v organických rozpouštědlech
- v neutrálních roztocích
- v alkalických roztocích
- vysokotlaké kapalinné odmašťování
- elektrolytické odmašťování
- emulzní odmašťování
- opalování

Při odmašťování se povrch zbavuje tuků, mastnoty a olejových nečistot. Jedná se většinou o zbytky konzervačních olejů, které se používají při lisování plechů a zůstanou na povrchu. Touto úpravou povrchu zajišťujeme zvýšení přilnavosti materiálů k různým druhům nátěrových systémů a povlaků. Prostředky pro odmašťování se nejčastěji dodávají v tuhých fázích a pro použití se z nich nejčastěji vytváří 5 – 10%ni alkalické vodné roztoky. Teploty odmašťovacích lázní a koncentrace látek nám udává stupeň znečištění výrobků mastnotami. Odmašťování je z celého procesu chemické předúpravy nejdůležitější a z hlediska časové náročnosti jde o velmi obtížnou operaci. Například žíháním se odstraňují zbytky nátěrů formy, mastnoty a jiné organické nečistoty, zachycené v povrchových pórech odlitku a zmenšuje se množství plynů obsažených v litině.[2]

5.1.2. Mechanická předúprava povrchu

Odstranění nečistot kovu zajišťuje také mechanická úprava povrchu, kterou se především odstraňují okuje, rzi, ulpělý písek, zbytky nátěru formy, otřepy, ostatní nerovnosti povrchu

a v menším rozsahu případné mastnoty, tedy nečistoty, které jsou vázány k povrchu mechanicky. Základním způsobem úpravy povrchu je otryskávání, jehož princip spočívá ve vrhání velikou rychlostí tryskacího materiálů proti povrchu součástí. Velikost, tvrdost, hmotnost a tvar zrna tryskacího prostředku nám určuje charakter otryskávaného povrchu, kde záleží na druhu, tloušťce, a znečištění.[3]

Otryskávání dělíme na:

- Pneumatické
- Hydraulické
- Mechanické

Jako tryskací materiál používáme:

- Křemičitý písek
- Sekaný drát
- Litinová drť
- Brusiva
- Speciální materiály

5.2. Výroba smaltařské suspenze

„Z fyzikálního hlediska je smaltéřská suspenze (břečka) heterogenní mnohosložkový systém tuhých částic dispergovaných ve vodě“.[3] Pro přípravu se používá mnoho surovin, které po semletí ovlivňují kvalitu a vlastnosti výsledného smaltového povlaku. Schopnost vytvoření rovnoměrné vrstvy na povrchu výrobku nám určují reologické vlastnosti smaltéřské suspenze. Hlavní surovinou pro přípravu suspenze je smaltéřská frita.

Příprava smaltů je podobná přípravě sklářského kmene. Smaltařská frita se skládá z mletého křemene, barvítek, kaliv a jiných přísad. Po homogenizaci a navážení surovin se podle druhu skloviny kmen taví za teplot 1150 - 1400 °C. Po vytavení se tavenina vypouští do vody, kde vznikají drobná zrníčka skloviny čili frita. Pak se frita suší a mele v kulových mlýnech za mokra nebo za sucha, s přídavkem různých látek a vody. Hmotnostní poměr podílů všech uvedených surovin je formulován v tak zvaném mlýnském předpisu, kde jsou zpravidla uvedeny i podmínky mletí a způsob kontroly.[6]

Při vypalování se všechny přísady účastní procesu tvorby sklovité vrstvy a rozhodují o jejich vlastnostech. Mezi rozhodující dispergované složky při úpravě suspenze patří hlavně jíly a bentonity, které jsou nositeli reologických vlastností. Voda patří mezi disperzní prostředí.[3]

Suspenze čili smaltařská břečka je výsledný produkt po semletí všech přísad v zařízení pro mletí, kdy se nejčastěji pro tento účel používají kulové mlýny různých velikostí. Velikost mlýnů je obvykle v rozmezí 400 l až 4000 l s ohledem na zrání suspenze, jelikož smaltařská břečka se může dále zpracovávat až po 24 hodinách poté co byla připravena. Při procesu zrání vznikají příznivé fyzikálně chemické procesy.[6]

5.3. Výroba práškových smaltů

Suchým způsobem mletí se připravuje smalt pro práškování na rozžhavený předmět. Výroba práškových smaltů se proti výrobě suspenzí liší výrobou za sucha. Zařízení pro mletí je obdobné jako pro výrobu suspenzí, ale postupně se přechází na mlýny vibrační. Výchozí surovinou jsou smaltařské frity. Při výrobě se kladou značné nároky na čistotu pracovního prostředí i vstupních surovin.

Nové technologie jako je nanášení v elektrostatickém poli vysokého napětí, vyžadují mletí frit rozšířit o operaci hydrofobizace (obalování mletého prášku dielektrikem), kdy jako dielektrikum se užívají různé organické sloučeniny křemíku.[3]

5.4. Nanášení smaltů

Pro nanášení smaltů na povrch podkladového kovu se využívají různé technologické metody, které se od sebe odlišují přípravou smaltovacích materiálů před nanášením, fyzikálním principem mechanismu vytváření vrstvy smaltu a dalšími charakteristickými znaky.[2] Metody nanášení smaltu se rozdělují všeobecně do dvou základních skupin a to:

- nanášení smaltu za sucha
- nanášení smaltu za mokra

Celková efektivnost použité metody je závislá na volbě optimálních kritérií, kterými zejména jsou:

- tvar výrobků
- sériovost výrobků
- funkční vlastnosti aplikovaného smaltu
- technická úroveň technologie smaltování

5.4.1. Nanášení smaltu za sucha

Vytváření vrstev smaltu suchým způsobem se užívá při smaltování litinových výrobků. Způsob nanášení za sucha je velmi náročný na mechanizaci a automatizaci a je typický velkou spotřebou energie a smaltu. Tuto metodu můžeme rozdělit podle nanášení smaltového povlaku:

- Nanášení za tepla
- Nanášení za studena

Metoda za tepla je praktikována nanášením posypem nebo nanášením fluidací. Při použití nanášení posypem je na předehřátý výrobek, obvykle uložený v komorové peci na polohovacím zařízení, vibračním sítem sypán prášek na jeho horizontální plochy. Při smaltování za sucha fluidací se nejprve nanese základní smalt, který vytvoří spojení mezi kovem a krycím funkčním povlakem. Tento základní smalt se nanáší v mokrému stavu stříkáním nebo poléváním na studený předmět. Po usušení nánosů (při teplotě 60 - 80 °C) se předmět vypaluje v peci a poté se sype prášek krycího povlaku na rozžhavený předmět se základním smaltem ve stavu plastickém.[6]

Při metodě za studena se využívá práškových smaltů v elektrickém poli, kdy se částice nabíjející v prostoru korónového výboje podávací elektrody (nebo elektrokineticky) rozprašují podávací pistolí a po získání náboje se pohybují ve směru siločar elektrického pole mezi podávací elektrodou a přijímací elektrodou, kterou tvoří výrobek. Nanášení touto metodou vznikne velmi kvalitní povlak při nízké spotřebě smaltovacích materiálů.[3]

5.4.2. Nanášení smaltu za mokra

Smaltováním za mokra se nanáší smaltařská suspenze, která je z hlediska chemického složení odlišná od složení smaltového povlaku. Po nanesení smaltařské břečky se tato suší, čímž vznikne vrstva biskvitu, která po vypálení vytvoří vrstvu smaltu.[3]

Podle odlišnosti mechanismu vytváření vrstvy a nanášení smaltového povlaku, dělíme metody na:

- stékačím metodu
- stříkačím metodu
- elektroforetickou metodu

5.4.2.1. Stékačím metoda nanášení

Stékačím metoda je nejstarším způsobem nanášení sklovitých smaltových povlaků. Hlavní předností této metody je minimální spotřeba smaltovacích materiálů.[6] Podrobně se dělí na:

1. *Namáčení* – výrobek se ponoří do příslušné suspenze, aby po vynoření byl pokryt rovnoměrnou vrstvou smaltu. Suspenze, která se nezúčastní vytváření vrstvy, odtéká ve směru působení gravitačních sil a je důležité, aby rovnoměrně odtékala z celé plochy výrobku. Touto metodou se převážně smaltují výrobky menších rozměrů a používá se pro aplikaci základních smaltu.[2]
2. *Polévání* – mechanismus je v zásadě totožný jako u metody namáčení. Aplikuje se převážně tam, kde pro tvarovou náročnost výrobků je použití metody namáčení nevyhovující. Metoda je náročná z hlediska manipulace s výrobkem i se suspenzí, ale vytváří rovnoměrné vrstvy.[2]
3. *Vakuové nanášení* – používá se pro nanášení smaltu na vnitřní strany uzavřených dutých nádob. Pro manipulaci se suspenzí je tato metoda velmi náročná a problémy při aplikaci se řeší úpravou výrobků.[2]

5.4.2.2. Stříkací metoda nanášení

Stříkací metody nanášení smaltařské suspenze mají jiný mechanismus k vytvoření rovnoměrných vrstev na podkladovém kovu. Metoda nanášení je založena na principu rozprašování smaltařské suspenze pomocí tlakové pistole. V tlakové části pistole se vytváří kužel kapek, který míří na povrch výrobků, aby se v důsledku vztlaku a dilatance tuhých částic dopadajících na smaltovaný povrch vytvořil povlak. Pouze část suspenze z kužele se zachytí na povrchu výrobku, proto mezi hlavní nevýhody patří vysoká spotřeba smaltu. Smalt, který se nezachytil na výrobku lze jen z části znovu použít. Tato metoda je náročná na vysokou kvalifikaci pracovníka, jelikož je velmi důležitá správnost nasměrování pistole tak, aby suspenze dopadala na všechny plochy výrobku.[3]

Při stříkání základních smaltů, které obsahují volný oxid křemičitý a nejen u nich je velmi důležitá ochrana pracovníka, aby nedocházelo k vdechování tuhých částic smaltařské suspenze. Proto se pro nanášení suspenzí stříkáním používají podtlakové kabiny.[3]

Toto smaltování je však výhodné svou univerzálností a nenáročností na reologické vlastnosti nanášení suspenzí. Jedná se o často používanou metodu, kterou je možno plně automatizovat.[6]

Podle velikosti výrobků a jeho složitosti způsob nanášení dělíme:

1. *Ruční nanášení stříkáním* – nanášená suspenze je v nádrži, která je vybavena míchadlem pro udržování suspenze v homogenním stavu, aby poté byla pod tlakem dopravována přímo do nanášecí pistole. Nanášení ručním stříkáním má velké uplatnění v malosériové výrobě a používá se tam kde je třeba častá a rychlá změna druhu a barvy nanášeného smaltu.[3]
2. *Automatické nanášení stříkáním* – tato metoda má své uplatnění převážně ve velkosériové výrobě a je vhodná pro tvarově členité nebo velkorozměrové součásti. Nevýhodou je poměrně velká spotřeba smaltovacích materiálů.[3]
3. *Elektrostatické stříkání* – se zejména orientuje na ploché výrobky s menšími požadavky na protikorozi odolnost smaltu. V důsledku působení elektrostatického pole dochází ke snížení ztrát smaltů. Jde o metodu s vysokými

nároky na provozní parametry, jako výkonné zdroje vysokého napětí a čerpadla.[3]

5.4.2.3. Elektroforetické nanášení

Metodou zásadně odlišnou od předchozích popsaných metod je mechanismus vytvářením vrstev, který je založen na funkci Coehnova zákona, což znamená, že se částice ve stejnosměrném elektrickém poli s menší hodnotou relativní permitivity než relativní permitivita vody nabíjejí záporně. Nabité částice směřují k anodě, na níž se vytvoří pórovitý povlak, který umožňuje pohyb dispergující fáze v opačném směru. Metoda umožňuje dosáhnout dokonalého pokrytí a rovnoměrné vrstvy u tvarově složitých výrobků. Nevýhodou této metody je velká spotřeba energie, vody a vysoké náklady na technologické zařízení. Metoda je vhodná pro velkosériovou výrobu.[3]

5.5. Sušení smaltů

Sušení realizujeme dvěma způsoby:

- sušení na volném vzduchu
- sušení v sušárnách

Smalty, které jsou nanášeny mokřím způsobem, se musí vysušit před procesem vypalování, to znamená odstranit z nanášené vrstvy vodu, která by mohla při vypalování způsobit narušení vrstvy a nepříznivě by ovlivnila pecní atmosféru. Na vlastnostech nanášené smaltéřské suspenze je závislé množství odpařené vody. Z celkové hmotnosti suspenze činí podíl vody obvykle 30%.

Sušení by mělo následovat ihned po nanášení a jedná se o technologický úkon, který také může zásadně ovlivnit výsledné vlastnosti smaltovaného povlaku, jelikož strukturu sušené vrstvy nám ovlivňuje teplota a rychlost sušení. Například příliš vysoká rychlost sušení může zapříčinit trhliny vlivem tlaku vodních par.[6]

5.5.1. Sušení na volném vzduchu

Jedná se o nejstarší způsob sušení. Z úsporných důvodů se v současnosti zavádí sušení na volném vzduchu, protože se jedná o proces energeticky nenáročný. Sušení je však časově náročné a pohybuje se v časovém intervalu 6 až 8 hodin, proto je použitelné jen v případě dostatečných kapacit schopných uskladnit produkci jedné směny, aby vypalování provedla směna následující. Jako předúprava u sušení na volném vzduchu se na povrchu kovu vytváří niklová vrstva, která nám sníží riziko tvorby koroze.[2]

5.5.2. Sušení v sušárnách

Zařízení pro sušení jsou rozmanité konstrukce (komorové, tunelové vratné, tunelové s přímou dráhou), ale v zásadě sušárny dělíme podle způsobu přenosu tepla na:

- Konvenční
- Radiační

1. *Konvenční sušení* – probíhá ohřevem teplým vzduchem, kdy teplota vzduchu se pohybuje v rozmezí od 60 až po 130 °C a doba sušení je 10 až 20 minut.[3]
2. *Radiační sušení* – přenos tepla je zabezpečen infračerveným zářením a doba sušení je 3 až 50 minut.[3]

5.6. Vypalování smaltů

Vypalování je závěrečnou operací smaltování. Výsledkem je vytvoření požadovaného sklovitého smaltového povlaku na kovovém podkladě. Jedná se o složitý proces z hlediska fyzikálně chemického. Mimo interakce složek nanesené vrstvy smaltu (uvolnění mechanicky, disociace elektronů, natavování tuhých částic, chemicky a mřížkově vázané vody) též probíhají procesy na fázovém rozhraní systému smalt – kov. Hlavní požadavek při vypalování základního smaltu je vytvoření fázového rozhraní smaltový povlak – kov, zatím co u vypalování smaltu krycího je hlavním požadavkem vytvoření smaltového povlaku požadovaných funkčních a estetických vlastností. Vypalování smaltu probíhá při teplotách

od 740 °C do 900 °C. Výrobek, na který je nanášen smalt musí respektovat technické i technologické podmínky vypalování, a to hlavně z hlediska možné deformace.[6]

Základní podmínky při vypalování smaltu:

- vypalovací teplota
- vypalovací doba
- vypalovací interval

1. *Vypalovací teplota* – nám určuje minimální teplotu, při které se ukončí všechny reakce související s vytvořením sklovitého smaltového povlaku o požadovaných vlastnostech.[3]
2. *Vypalovací doba* – jde o nejkratší časový interval potřebný k ukončení všech reakcí souvisejících s vytvořením požadovaného sklovitého smaltového povlaku při určité vypalovací teplotě.[3]
3. *Vypalovací interval* – je dán maximálním rozptylem teplot, při kterých docílíme požadovaných vlastností smaltového povlaku.[3]

5.6.1. Vypalovací pece

Pece dělíme dle konstrukce na:

- kontinuální
- vsázkové

Pece můžeme také dělit podle zdroje energie respektive paliva na plynové, olejové a elektrické. Důležitým faktorem při výběru vypalovací pece je velikost a tvar výrobku, výrobní kapacita, skladba výrobního sortimentu a typ smaltů.[2]

6. Použití smaltu

Rozhodnutí pro volbu některého typu smaltu nebo keramického povlaku musí být podloženo znalostmi jejich technologií a vlastnostmi povlaků.

tab.6 Druhy a vlastnosti smaltů

Smalt	Vypalovací teplota [°C]	Maximální trvalá Provozní teplota [°C]	Průměrná tloušťka [μm]	Použití
Základní na ocel	800 - 920	300 - 400	50-200	Dolní mez: nízkotavitelné smalty pro tenké plechy Horní mez: základní smalty pro tlusté plechy
Základní na litinu	850-950	300-400	100-200	Pro smaltování litiny práškováním
Krycí na ocel - titaničitý	800-850	250-300	50-200	Sanitární předměty
Krycí na ocel – chemicky vysoce odolný	820-860	300	500-900	Potravinářská a chemická zařízení
Krycí na litinu – pro chemická zařízení	850-930	250	1000-1600	Potravinářská a chemická zařízení
Krycí na sanitární předměty	840-890	200	1000-2000	Vany, dřezy
Krycí na hliník	500-560	200	50-150	Architektonické prvky
Krycí na měď	540-750	250-300	50-200	Pro elektrotechniku
Žárupevné povlaky	850-950 950-1100	750 950	100-200 50-200	Na nelegovanou ocel Na legovanou ocel a slitiny
Olovnaté smalty	600-750	150-200	100-500	Komerční zboží

Smalt je možné volit pro ochranu materiálu, jestliže se požaduje:

- Vysoká chemická odolnost při zvýšených teplotách.
- Odolnost povlaku při namáhání otěrem a vrypem.
- Sklovitá hladkost povrchu.
- Velký specifický odpor a izolační schopnost při napětí řádově v kV.
- Dlouhá životnost při namáhání vysokými teplotami 700-900°C.
- Ozdobný efekt s ochranným účinkem proti atmosférické korozi a korozi zředěnými organickými kyselinami.

Smaltu nelze použít:

- Při rychlých teplotních změnách prostředí, přesahujících desítky °C za minutu pro smaltu na šedé litině a řádově stovky °C za minutu u smaltů na oceli, jsou-li tyto změny velmi četné.
- Při trvalém namáhání smaltovaného předmětu mechanickými nárazy.
- Pro prostředí kyseliny fluorovodíkové a koncentrovaných hydroxidů, zejména jestliže jejich teploty přesahují 60 °C.
- Pro tvarově nevhodné části, jakými jsou např. dráty a velmi ploché profily, při požadavku dokonalého smaltování celého povrchu.
- Rovněž vnitřní plochy trubek o \varnothing menším než 70 mm při délce větší než 2 m je obtížné smaltovat bez vady, zvláště pro požadavky vysoké chemické odolnosti zařízení.
- Tvarově nevhodné jsou velmi členité součásti jako spirály, nedělená oběžná kola odstředivých čerpadel a všechny předměty, které jsou nevhodně konstruovány.

Dobrý výsledek smaltování záleží na volbě vhodného materiálu a technologického postupu a také na správném konstrukčním provedení smaltovaného předmětu. Pro smaltování je možné stanovit následující pravidla:

- Vyhnout se zaoblením o malém poloměru, a to menším než $r = 5$ mm u tlustších nánosů na oceli a litině a $r = 3$ mm u tenkých nánosů na oceli. Čím větší je zaoblení, tím je i výsledek smaltování lepší. Ostré hrany a rohy nemohou být smaltovány, protože povrchovým napětím se z těchto míst smalt stáhne a vytvoří tlustší okrajovou vrstvu se zvýšeným pnutím a možností odprýskání.
- U tenkých desek je nutné pro celkové vyztužení upravit příruby a vyztužené okraje tak, aby deska udržela svůj tvar při vypalování a při chladnutí smaltu. Těžší předměty, které nelze zavěsit, je třeba podepřít na hrotech roštů. Je nutné vždy počítat s tím, že v místě podepření nebo zavěšení předmětu nebude smaltový povlak celistvý.
- Je žádoucí dodržet průřez předmětu co nejstejněměrnější, aby se zamezilo teplotním rozdílům při ohřevu. Teplotní rozdíly jsou způsobeny například podpěrami, držáky, přivařenými výztuhami, a podobně. V takovýchto případech je nutné části pokud možno přerušit a navařené díly svařovat pouze stehovým svarem. Teplotní rozdíly nepříznivé pro vytvoření dokonalého smaltového nánosu

v celé ploše jsou způsobeny členitostí výrobku, která brání stejnoměrným účinkům sálavého tepla. Vzhledem k důležitosti stejnoměrného ohřevu je jedním z požadavků symetrický tvar výrobku. Poměr tloušťek stěn, popř. průřezů odlitků, určených k smaltování, má být max. 2.

- Často je nutné změnit nebo přizpůsobit konstrukci předmětu, aby se zmenšily deformace nebo aby se jim úplně zabránilo. Tlustší povlak na jedné straně plochy proti druhé straně nebo jednostranně povlečená část značně způsobí nestejnoměrné pnutí. Takové pnutí způsobí prohlubeniny na straně tlustšího povlaku.

7. Vady sklovitých smaltových povlaků

U sklovitých smaltových povlaků vznikají vady zejména při nevhodném zvolení podkladového kovu, nebo při nedodržení předepsané technologie. Vyskytující se vady můžeme rozdělit do těchto skupin [6]:

- Porušení celistvosti
- Tvorba bublin a pórů
- Nečistoty
- Jiné vady

7.1. Porušení celistvosti

Hlavní projev porušení celistvosti je oprýskání smaltu nebo vlasové trhliny. Smalt může oprýskat v celých plochách nebo také místně. Příčiny těchto vad jsou různé. Například může jít o špatnou přidržnost základního smaltu, způsobenou nevhodným složením nebo nesprávným vypálením. Další podstatným ukazatelem je špatné očištění povrchu odlitku nebo plechu.

Vlasové trhliny se projevují tenkými ojedinělými nebo síťově rozloženými trhlinkami. Jejich vznik je zapříčiněn chladnutím smaltu pod teplotou měknutí. Příčiny tvorby trhlinek jsou různé, například příliš velká teplotní roztažnost krycího smaltu, nebo nestejnoměrnost tloušťky stěn výrobku. Častěji lze pozorovat tvorbu vlasových trhlin při smaltování plechů než litiny.[6]

7.2. Tvorba bublin a pórů

Bubliny nebo tak zvané šupiny patří při smaltování mezi nejčastější závady. Jejich příčinou vzniku jsou plyny, především vodík a oxidy uhlíku, které se uvolňují z kovu při vypalování. Větší náchylnost k tvoření bublin a puchýřů má litina s velkým obsahem vázaného uhlíku při nízkém obsahu křemíku, zvláště nebyla-li žíhána. Uzavřené dutiny pod povrchem a nedokonale očištěný povrch kovu zvláště podporují vznik bublin. Dutiny nebo dírky vznikají prasknutím bublin, tehdy jestliže vyvíjení plynů trvá déle. Původ pórů je tedy stejný jako původ bublin.[6]

7.3. Nečistoty

Především jsou na závadu nečistoty u bílých smaltů. Jedná se zejména o mechanické přímíšeniny (prach, šamotový materiál a podobně), které se dostanou do smaltu při výrobě, nebo při smaltování.

7.4. Jiné vady

Matný povrch může být způsoben nedokonalým roztavením smaltu, nízkou vypalovací teplotou, vysokým obsahem jílu a elektrolytu, odskelněným smaltem, nebo je příčinou atmosféra vypalovací pece, převážně přítomnost oxidu siřičitého, chloridů a podobně.

Vlnitost povrchu může být příčinou nestejnoměrného sušení, z toho vyplývající nestejně rozdělení alkalických solí v břečce, nebo také nestejnoměrné nanesení při stříkání smaltu na povrch pomocí pistole. Z tohoto důvodu se vedle sebe tvoří místa těžce tavitelná vedle míst lehce tavitelných.

8. Závěr

Bakalářská práce se zabývá studiem vlivu jílu na vlastnosti sklovitých smaltových povlaků. Jelikož v době zpracování nebyly dostupné laboratoře, práce je vyhotovena formou rešerše. Jako studijní materiál byla použita literatura uvedená v seznamu použité literatury. Ze studia vlivu jílu při přítomnosti ve smaltařské břečce vyplývá jeho značný vliv na výslednou kvalitu sklovitého smaltového povlaku, jak mechanickou tak i optickou.

V porovnání s kaolíny, které se také používají ve smaltařské břečce, má jíl přínos ve zkrácení doby potřebné k vypálení smaltu při zachování stejných vlastností. Stejně jako s jinými přísadami je také množství jílu zásadní k výsledným vlastnostem smaltu. Jíl má za úkol udržovat smaltařskou břečku v suspenzním stavu (dochází k samovolnému, ale pomalému oddělení složek směsi) a zabráňovat sedimentaci (proces usazování těžších nerozpustných součástí). Jeho množství ve smaltařské břečce se pohybuje do 10%. Pokud je jílu ve smaltařské břečce mnoho, je kromě snížení mechanických vlastností hlavním průvodním jevem smalt zakalený nebo matný.

Další zásadní parametr vlivu jílu na výslednou kvalitu smaltu je původ, čili chemické složení. U nás je nejrozšířenější použití jílu MIC. Další hodnotou je hrubost použitého jílu, jelikož tato složka má přímou závislost na výslednou tloušťku sklovitého smaltového povlaku, kdy při porovnání jemných mletých a hrubozrnných jílu je při použití jemného jílu tloušťka smaltu přibližně o 100 μm tenčí. Hrubost jílu má také vliv na mikrotvrdost, lomovou houževnatost a křehkolomové vlastnosti. Jemně mleté jíly zvyšují lomovou houževnatost, snižují mikrotvrdost a také pozitivně ovlivňují křehkolomové vlastnosti sklovitých smaltů, čili výsledné mechanické vlastnosti jsou příznivější. Nelze opomenout vliv stáří použitých jílu, kdy při použití starších vyzrálých jílu jsou výše jmenované vlastnosti ještě mírně vylepšeny.

Použití jílu ve smaltařských břečkách k vytvoření sklokeramického povlaku čili smaltu je zásadní pro výsledné vlastnosti a proto se vyplatí této přísadě věnovat značnou pozornost. Sklovité smaltové povlaky mají totiž své uplatnění v oborech jako environmentální, energetické a zemědělské strojírenství, dále u výrobku spotřebního zboží a v medicíně. Přičemž se hledají nové možnosti pro další vylepšení vlastností povlaků, kde zásadní překážkou je jejich křehkost a použité jíly tuto vlastnost zásadně ovlivňují.

9. Seznam použité literatury

- [1] PODJUKLOVÁ, J. a kol.: *Nové obzory v poznání vlastností sklokeramických smaltových povlaků*, VŠB-TU Ostrava, 2010, 135 s, ISBN 978–80–248–2339-3.
- [2] PAVELKOVÁ, D.: *Studium sklokeramických povlaků pro použití v biologickém prostředí*. Bakalářská práce obhájená na VŠB – TU Ostrava, 2011. 136 s.
- [3] BOUŠE, V.; KRAJINA, A.; MORAVČÍK, A.: *Smalty a jejich použití v protikorozi ochraně*. SNTL, Praha, 1986. 216 s
- [4] MOHYLA, M.: *Technologie povrchových úprav kovů*, VŠB-TU Ostrava, 2000, 156 s, ISBN 80-7078-953-0.
- [5] MENČÍK, J.: *Pevnost a lom skla a keramiky*. SNTL, Praha, 1990. 389 s. ISBN 80–03–00205–2.
- [6] MURCINA, L.: *Studium vlivu vstupních surovin na křehkolomové vlastnosti sklovitého smaltového povlaku*. Bakalářská práce obhájená na VŠB – TU Ostrava, 2009. 90 s.
- [7] PODJUKLOVÁ, J.: *Studium vlastností systému kov – sklovitý smaltový povlak*. Autoreferát habilitační práce, VŠB – TU Ostrava, 2000. s. 44.